

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-71451

(P2000-71451A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 4 1 J	2/045	B 4 1 J 3/04	1 0 3 A 2 C 0 5 7
	2/055		1 0 3 H
	2/16		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-248321

(22) 出願日 平成10年9月2日 (1998.9.2)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 渡辺 英生

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 伊藤 健

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム (参考) 2C057 AF66 AF93 AG44 AP02 AP11

AP52 AP53 AP54 AP56 AP59

BA03 BA14

(54) 【発明の名称】 圧電セラミック素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 圧電性セラミック基体上に形成された電極膜を保護する新規な絶縁膜の形成方法により信頼性の高い圧電性セラミック素子を提供することにある、信頼性の高いインクジェットヘッドを提供することにある。

【解決手段】 駆動電極の保護膜がポリバラキシリレン又はその誘導体からなる複数の樹脂皮膜を有する事を特徴とする圧電セラミック素子及び駆動電極の保護膜を上記樹脂皮膜により形成する事を特徴とする上記圧電セラミック素子の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 駆動電極の保護膜がポリパラキシリレン又はその誘導体からなる複数の樹脂皮膜を有する事を特徴とする圧電セラミック素子。

【請求項2】 第1の保護膜としてバリレンNが、第二層目以降の保護膜としてバリレンN、C、又はDが形成されてなる事を特徴とする請求項1に記載の圧電セラミック素子。

【請求項3】 第一の保護膜の膜厚が0.1乃至6 $\mu$ mである事を特徴とする請求項1又は2に記載の圧電セラミック素子。

【請求項4】 保護膜各層を積層する際に層間をプラズマ処理する事を特徴とする請求項1、2又は3に記載の圧電セラミック素子。

【請求項5】 駆動電極がアルミニウム、チタン、タンタルのいずれかで形成されており、各保護層の間でプラズマ処理に加え陽極酸化処理を行う事を特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の圧電セラミック素子。

【請求項6】 圧電セラミック素子がシェアモード型の圧電セラミック素子である事を特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の圧電セラミック素子。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6に記載の圧電セラミック素子を用いた事を特徴とするインクジェットヘッド。

【請求項8】 インク流路を形成後にポリパラキシリレン又はその誘導体から選ばれる複数の樹脂皮膜からなる駆動電極の保護膜を形成する事を特徴とする請求項7に記載のインクジェットヘッドを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電セラミック素子、特にインクジェット用ヘッドに用いられるシェアモード型の圧電セラミック素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】圧電セラミック素子、例えばインクジェットのヘッドに用いられる圧電セラミック素子の製造方法及び構造は特開昭63-247051号等に知られており、圧電性セラミック基板にインク流路の為の微細な貫通した溝の加工を施した後、アルミニウムのような電極膜を形成、表面を研磨加工し溝内部に電極膜をのこし、更にこの電極膜上に絶縁膜である有機高分子のポリパラキシリレン樹脂からなる保護膜を形成し、この溝を有する面上にガラス、セラミック或いはプラスチック製の平板をカバーとして接着し、インク射出口をもつノズルプレートを接着する事でいわゆるシェアモード型の圧電セラミック素子を得ることが出来る。

【0003】圧電性セラミックからなる基板は一般にサブミクロン〜数ミクロン大の金属酸化物微結晶の焼結体である基材を切削、研磨する機械的加工を繰り返して得

る。研磨は外表面や加工面を平滑にするために行う作業であるが、セラミックが微結晶の焼結体であることに起因するミクロな凹凸までもこれにより平坦化し得るものではない。従って、微細パターンの電極を蒸着等で形成するとき、このミクロな凹凸に起因して、使用するに伴い電極にピンホールやクラックを生じ、充分な使用耐久性ひいては信頼性を得られないことがある。特にシェアモード型のインクヘッドにおいては電極と、水性であり導電性の高いインク液が直接接触するために電極が腐食や電気分解を受ける。この為に電極を保護する必要性があり、絶縁膜として上記のようにポリパラキシリレンからなる保護膜（以下バリレン膜という）を形成する方法がよく知られている。しかしながら、バリレン膜のみでは耐久性が充分とはいえないことから、電極の耐久性及び信頼性を増す方法として幾つかの方法が知られており、例えば実開平5-60844号公報の様に有機化合物等を用いたプラズマ重合膜とパラキシリレン膜を順次形成する方法や、特開平6-238897号公報のようにバリレン膜に加え更に無機酸化皮膜を形成し保護膜としたもの等が知られている。しかしながらこれらの方法を用いても未だ充分なレベルにあるとはいえず、更に耐久性や信頼性を向上させる方法が望まれている。又、通常はバリレン膜の浸透性の問題から、インクジェット流路形成前に電極膜を保護する絶縁膜形成を行うのが一般的であるが、基板とカバーとを接着後にインクジェットの流路を形成してからこれを行う方が基板とカバーの密着性を改善できインクヘッドの性能向上が期待できる事からインク流路形成後の段階で電極膜を保護する為の絶縁膜を形成できる方法が望まれている。

30 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、圧電性セラミック基体上に形成された電極膜を保護する新規な絶縁膜の形成方法により信頼性の高い圧電性セラミック素子を提供することにより、信頼性の高いインクジェットヘッドを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、

1. 駆動電極の保護膜がポリパラキシリレン又はその誘導体からなる複数の樹脂皮膜を有する事を特徴とする圧電セラミック素子。

【0006】2. 第1の保護膜としてバリレンNが、第二層目以降の保護膜としてバリレンN、C、又はDが形成されてなる事を特徴とする前記1に記載の圧電セラミック素子。

【0007】3. 第一の保護膜の膜厚が0.1乃至6 $\mu$ mである事を特徴とする前記1又は2に記載の圧電セラミック素子。

【0008】4. 保護膜各層を積層する際に層間をプラズマ処理する事を特徴とする前記1、2又は3に記載の

圧電セラミック素子。

【0009】5. 駆動電極がアルミニウム、チタン、タンタルのいずれかで形成されており、各保護層の間でプラズマ処理に加え陽極酸化処理を行う事を特徴とする前記1、2、3又は4記載の圧電セラミック素子。

【0010】6. 圧電セラミック素子がシェアモード型の圧電セラミック素子である事を特徴とする前記1、2、3、4又は5記載の圧電セラミック素子。

【0011】7. 前記1、2、3、4、5又は6に記載の圧電セラミック素子を用いた事を特徴とするインクジェットヘッド。

【0012】8. インク流路を形成後にポリバラキシリレン又はその誘導体から選ばれる複数の樹脂皮膜からなる駆動電極の保護膜を形成する事を特徴とする前記7に記載のインクジェットヘッドを製造する方法。

【0013】により達成される事を本発明者らは見いだした。

【0014】圧電セラミック素子の電極の保護膜としては、従来からパリレン膜が使用されているにもかかわらず、パリレンの中でも例えば、後述のパリレンN単独の膜のみでは耐熱性が未だ充分でなく、その後のデバイスの実装工程での温度履歴によって劣化してしまう等の問題がある。又、同じく後述のパリレンCだけでは複雑な形状をもった構造中への浸透性が劣るために均一な膜が形成しにくい等の問題があり、更に保護膜の改良が望まれていた。本発明者等は上記のような問題に対し、パリレン膜を重層構成とする事で、耐熱性、浸透性等が解決された均一な膜形成が可能になる事を見だし本発明に至ったものである。それにより保護膜形成後の実装工程においての温度履歴による劣化に対し充分な強度を持った、ピンホールやクラックの少ない保護膜を形成する方法が得られ、信頼性と使用耐久性の向上したインクジェットヘッドが得られる。更にパリレン膜を重ねて形成する時、第2層の形成前に第1層のパリレン膜をプラズマ処理することが有用であり、耐久性のみでなく、歩留まりの向上に効果のあることを見いだした。又、更に陽極酸化を併せて実施することもピンホールによる電極の露出を防止する効果があり、耐久性、信頼性及び歩留まりの更なる向上効果のあることを見いだした。パリレン膜が3層以上形成される場合においても同様に、パリレン膜形成毎にプラズマ処理、陽極酸化処理を行ってもよい。

【0015】ポリバラキシリレン又はその誘導体樹脂からなる皮膜はパリレン膜とよばれ、固体のジバラキシリレンダイマー又はその誘導体を蒸着源とする気相合成法、所謂CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により形成する。即ち、ジバラキシリレンダイマーが気化、熱分解して発生した安定なジラジカルバラキシリレンモノマーが、基体上に吸着して重合反応し、皮膜を形成するものである。バラキシリ

の2量体であるジバラキシリレンダイマーを用いる場合パリレンNと称し、バラキシリレンのモノクロ置換体の2量体であるジバラキシリレンダイマー(従ってダイマー中には二つの塩素原子をもつ)から膜形成したポリクロロバラキシリレンをパリレンC、同様に2つの塩素で置換されたバラキシリレンの2量体から形成するジバラキシリレンダイマー(従ってダイマー中には4つの塩素原子をもつ)を用い形成したポリジクロロバラキシリレンをパリレンDと称する。その他フッ素置換、アルキル置換したキシリレンダイマーも用いる事が出来るが、パリレンN、パリレンC、パリレンDが好ましい。これらのキシリレンダイマーについてはユニオンカーバイド社、スリーボンド株式会社等より入手する事が出来る。

【0016】本発明は基本的には、複数のパリレン膜を電極形成後に形成する事で達成されるが、好ましくは第一層目としてパリレンNを用いることが好ましい。パリレンNはCVD工程において、微細な構造中への浸透性が優れ、インク流路形成後でも微細構造の充分奥迄均一に浸透する。パリレンNを第一層目に用い、その後第2層目以降にパリレンN、パリレンC、パリレンDを用いるのが好ましい。第2層目はパリレンNでもよくパリレンNの単層膜に比べると耐熱性も向上するが、パリレンNに比べ耐熱性に優れるパリレンC、パリレンDを第2層目として用いることがより好ましく、パリレンNを第2層目に用いた場合よりも耐熱性が高い膜が得られる。パリレンC、パリレンDは浸透性がパリレンNに比べ落ちるため微細構造中に入り込みにくく、微細な構造中では膜ムラが出来やすく、ピンホールの発生も多いため使用しにくい。本発明の方法によれば、これらの欠点をカバーでき、より均一な膜形成が出来る。

【0017】特に第一層目のパリレン膜は0.1乃至6 $\mu$ の厚さをもつのが好ましく、更に好ましいのは0.3乃至3 $\mu$ である。第一層目が厚すぎると耐熱性をそこない、薄すぎるとピンホールの発生が多くなる。

【0018】本発明は特にシェアモード型のインクジェットヘッド製造に有用であり、パリレン膜の形成を必ずしも電極膜形成工程に続いて行う必要はなく、圧電デバイスに組み立てる工程をさらに進めて、開口部がある状況であれば任意の後工程終了後に形成してもよい。前記のように第一層目に浸透性の高いパリレンNを用いれば、インク流路形成後すなわち、電極膜を形成したセラミック基体に接着剤を用いてカバーを接着した後に、複数のパリレン膜を形成する事が出来るので、それにより、接着剤層が厚くなり性能が低下するという事もなく、組み立てたパーツ全体を保護する効果も同時に期待できる。

【0019】基体を構成する圧電セラミックとしては、従来公知な任意のものを採用できるが、例えばチタン酸ジルコン酸鉛等の充填密度が大きいものが圧電性能の点で好ましい。又、電極膜は微細なパターンで薄膜で形成

する(通常、0.5~5.0 $\mu$ m程度)ため、蒸着やスパッタリング等により形成するが、電気的特性、耐食性及び加工性の点からアルミニウム、タンタル又はチタニウムからなることが好ましい。

【0020】本発明においては圧電性セラミック基体上に電極膜を形成した後、第一層めのバリレン膜をCVD法により形成し、バリレン膜形成後にさらにプラズマ処理を行い第2層目のバリレン膜を形成する事が好ましい。必要であれば更にプラズマ処理を行い第3層以上の膜形成を同様に行えばよい。プラズマ処理を施すことでバリレン膜の表面に親水性、平滑性等を付与する事ができ、それによりバリレン膜間の接着性が改良されインクジェットヘッドの耐久性や製造時の歩留まりを向上させる事が出来る。又、プラズマ処理により本発明の圧電素子を回路基板や保護部材と接着する際の、接着剤のぬれ性が向上する事で、デバイスの機械的強度や密封性の強化が期待されるほか、水蒸気との親和性や水系液体とのぬれ性が向上し、静電気の帯電性を抑制することができる。

【0021】プラズマ処理の条件は目的に応じて任意に設定できる。プラズマ処理としては、例えば次の処理を具体例として挙げることができる。

【0022】(処理条件)

装 置：平行平板型反応装置

原料ガス：酸素

ガス流量：50sccm

圧 力：10Pa

放電方法：高周波(13.56MHz、出力200W)

処理時間：2分間

この処理によれば、バリレン膜は約0.5 $\mu$ mエッチングされ、表面が活性化される。その結果、処理前の表面比抵抗 $10^{13}\sim 10^{14}\Omega/\square$ (23℃、50%RH)が、処理後 $10^5\sim 10^{10}\Omega/\square$ となり制電性が大きく向上する。尚、制電性の観点からは $10^5\sim 10^8\Omega/\square$ となる様に処理するのが好ましい。

【0023】他に有効なプラズマ処理として、マイクロ波を用いた方法等が挙げられ、採用するガスも酸素に限らず、窒素、アルゴン、炭酸ガス、アンモニアや他のガス又は酸素と不活性ガスの混合ガス等が挙げられる。

【0024】又、プラズマ処理の後、或いは前には陽極酸化処理を行うのが好ましく、これにより電極形成後、バリレン膜の塗布前に電極の陽極酸化を行わずともよい。

【0025】陽極酸化処理は、ピンホールやクラックの発生を抑えることにより、電極膜の耐食性及び安定性を向上させると共に製造時の歩留まりを向上させる事が出来る。以下に陽極酸化処理の具体例を示すが、これに限定されるものではない。又、プラズマ処理の後、或いは前には陽極酸化処理を行うのが好ましく、これにより電極形成後、バリレン膜の塗布前に電極の陽極酸化を行

わずともよい。陽極酸化の具体例としては以下に挙げるような方法が代表的であるがこれに限定はされない。

【0026】電解液として、300mlのエチレングリコール及び30mlの3%酒石酸からなるpH7.0 $\pm$ 0.5(アンモニア水で調整)の液を用い、厚さ2.0 $\mu$ mのアルミニウム電極膜を形成した圧電性セラミック基体を浸漬し、電極膜側をプラスにして電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で電圧が100Vに達するまでは定電流で、電圧100Vに達した後は100Vの定電圧で陽極酸化を行い、電流密度が0.1mA/cm<sup>2</sup>以下となったとき処理を終了させる。

【0027】以上のようにして形成されたバリレン膜の厚さは、電極膜を被覆保護して絶縁性を保持する観点、及び余り厚くなりすぎると性能低下が起こる事から全体で1.0~15 $\mu$ m程度とするのが好ましく、更に好ましいのは1.0~8 $\mu$ mである。

【0028】駆動電極の保護膜として気相合成法により形成した複数のバリレン膜を有する圧電セラミック素子とその製造方法の上記に述べた有用性について以下、実施例をもって示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0029】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

【0030】(実施例1)チタン酸ジルコン酸鉛からなる圧電性セラミック基体上にダイシングソーにより70 $\mu$ m間隔で微細な貫通した溝を形成し、アルミニウム電極を蒸着により形成し更に研磨加工し溝内部に電極を残した。この基板を表1に示す層構成でCVD法によりバリレン膜を保護膜として形成し、チタン酸ジルコン酸鉛からなるカバーをエボキシ接着剤にて接着しインク流路を形成した後ノズルプレートを装着しインクヘッドとしたものにつき、実際にヘッドに取り付けたマニフォールドよりインクを供給し、電極に駆動パルスを与えインクを射出し耐久性試験を行った。耐久性は射出速度が初期速度から5%低下したショット数をヘッドの寿命としここに達する回数で性能評価した。実用上は $10^{10}$ 以上の射出が出来る事が必要とされる。すなわち保護膜に欠陥がある場合電極が腐食され駆動不良により射出されるインクの速度低下が発生し、最後には電極が断線し全くインクが射出出来なくなる。尚、バリレン膜については株式会社スリーボンドより入手のジバラキシリレン、モノクロロジバラキシリレン、ジクロロジバラキシリレンを用い、気化器、熱分解室、蒸着(コーティング)室、からなる通常の蒸着装置にて一層ずつ行った。

【0031】CVDは平行平板型反応装置を用い前記の条件にて行い、又、プラズマ処理、陽極酸化も前記の方法により行った。

【0032】結果を以下の表1に示す。

【0033】

【表1】

	第一層目	第二層目	耐久性	
1	バリレンN (3 $\mu$ m)	バリレンN (3 $\mu$ m)	3 $\times 10^{10}$	本発明
	プラズマ処理、陽極酸化行わず。			
2	バリレンN (3 $\mu$ m)	バリレンN (3 $\mu$ m)	10 $\times 10^{10}$	本発明
	第一層目形成後プラズマ処理実施			
3	バリレンN (3 $\mu$ m)	バリレンC (3 $\mu$ m)	5 $\times 10^{10}$	本発明
	プラズマ処理、陽極酸化行わず。			
4	バリレンN (3 $\mu$ m)	バリレンC (3 $\mu$ m)	15 $\times 10^{10}$	本発明
	第一層目形成後プラズマ処理実施			
5	バリレンN (3 $\mu$ m)	バリレンC (3 $\mu$ m)	18 $\times 10^{10}$	本発明
	第一層目形成後プラズマ処理、陽極酸化処理順次実施			
6	バリレンC (3 $\mu$ m)	バリレンC (3 $\mu$ m)	4 $\times 10^{10}$	本発明
	プラズマ処理、陽極酸化処理行わず。			
7	バリレンC (3 $\mu$ m)	バリレンN (3 $\mu$ m)	8 $\times 10^{10}$	本発明
	第一層目形成後プラズマ処理実施			
8	バリレンC (3 $\mu$ m)	バリレンC (3 $\mu$ m)	6 $\times 10^{10}$	本発明
	第一層目形成後プラズマ処理実施			
9	バリレンC (3 $\mu$ m)	バリレンC (3 $\mu$ m)	8 $\times 10^{10}$	本発明
	第一層目形成後プラズマ処理、陽極酸化処理実施			
10	バリレンN (6 $\mu$ m)	—	5 $\times 10^9$	比較例
	電極形成後、バリレン膜 (6 $\mu$ m) 単層形成			
11	バリレンC (6 $\mu$ m)	—	4 $\times 10^9$	比較例
	電極形成後、バリレン膜 (6 $\mu$ m) 単層形成			

【0034】以上のように単層膜よりは重層膜とする事で又、プラズマ処理、陽極酸化処理をする事で耐久性が向上することがわかる。

【0035】(実施例2) 実施例1と同様にしてインクジェットのヘッドを形成した。但し今度はバリレン膜形成、プラズマ処理、陽極酸化処理を、電極形成後同じセラミックからなるカバーをエポキシ接着剤にて接着しインク流路を形成した後に行った。実施例1のNo. 5と同じく第一層バリレンN 3  $\mu$ m形成後プラズマ処理、陽極酸化処理を行い、更に第二層バリレンC 3  $\mu$ mを形成した。保護膜形成後ポリイミド樹脂製のノズルプレート装着し実際にインクヘッドを作製し、インクの射出テストを実際に行ってヘッドの寿命を実施例1と同様にして評価した。その結果、寿命は17  $\times 10^{10}$ ショットと実用上十分な性能が得られた。

【0036】(実施例3) 電極を実施例1と同様に圧電性基板上に形成したアルミニウム電極上にやはり実施例1と同様にしてバリレンNの膜を1  $\mu$ m形成した後、やはり実施例1と同様の条件でプラズマ処理を2分行い、\*

\* 陽極酸化しその後バリレンC膜を5  $\mu$ m形成し保護膜としたものを用いインクヘッドを形成したものを試料1とした。又、プラズマ処理後の陽極酸化処理を省いて後は同じにしてインクヘッドを形成したものを試料2とした。更に、陽極酸化もプラズマ処理も行わないものを試料3とした。比較試料として保護膜としてバリレンN膜6  $\mu$ mの厚みで形成したものを作製し試料4とした。試料1、2、3、4はそれぞれ歩留まりを見るために200個製造しそれぞれのヘッドにインクを注入し電極とインク中に浸した対向電極の間に20Vの電圧をかけリーク電流を測定し、この値が1 nA以上であるヘッドを不良品として除いたものから歩留まりを算出した。又更に、残ったものの中から任意に100個を選びインクの射出回数を測定した。実施例1と同じ基準で各ヘッドの寿命をとり、100個のうち5% (すなわち5個) のヘッドが寿命に達したショット数の平均をこれらの耐久性と定義し試料1、2、3、4の耐久性を比較した。

【0037】

【表2】

No.	歩留まり	耐久性	備考
試料1	95%	$20 \times 10^{10}$ ショット	陽極酸化あり
試料2	90%	$10 \times 10^{10}$ ショット	陽極酸化なし
試料3	84%	$7 \times 10^{10}$ ショット	プラズマ処理もなし
試料4	70%	$5 \times 10^9$ ショット	比較試料

【0038】以上のように比較試料として単にバリレン

\*【0039】

膜を形成したものよりも本発明試料の方が耐久性、歩留

【発明の効果】本発明によれば、インクジェットヘッド

まりとも向上し、陽極酸化及びプラズマ処理と併用する

10 等に代表される圧電セラミック素子の信頼性、耐久性及

ことで更に歩留まり、耐久性も向上することがわかる。\*

び製造時の歩留まり向上がもたらされる。

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The piezo-electric ceramic component characterized by having two or more resin coats which the protective coat of an actuation electrode turns into from the poly PARAKI silylene or its derivative.

[Claim 2] The piezo-electric ceramic component according to claim 1 characterized by Parylene N being formed as the 1st protective coat, and coming to form Parylenes N and C or D as a protective coat after the second layer.

[Claim 3] The piezo-electric ceramic component according to claim 1 or 2 characterized by the thickness of the first protective coat being 0.1 thru/or 6 micrometers.

[Claim 4] The piezo-electric ceramic component according to claim 1, 2, or 3 characterized by carrying out plasma treatment of between layers in case the laminating of protective coat each class is carried out.

[Claim 5] The piezo-electric ceramic component according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by forming the actuation electrode by aluminum, titanium, or the tantalum, and performing anodizing between each protective layer in addition to plasma treatment.

[Claim 6] The piezo-electric ceramic component according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by a piezo-electric ceramic component being a piezo-electric ceramic component of a share mode type.

[Claim 7] The ink jet head characterized by using a piezo-electric ceramic component according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6.

[Claim 8] How to manufacture the ink jet head according to claim 7 characterized by forming the protective coat of the actuation electrode which consists of two or more resin coats chosen from the poly PARAKI silylene or its derivative after forming ink passage.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a piezo-electric ceramic component especially the piezo-electric ceramic component of a share mode type used for the head for ink jets, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The manufacture approach of a piezo-electric ceramic component, for example, the piezo-electric ceramic component used for the head of an ink jet, and structure are known by JP,63-247051,A etc. After processing the penetrated detailed slot for ink passage into a piezoelectric-ceramics substrate, An electrode layer like aluminum is formed and polish processing of the front face is carried out. Inside a slot an electrode layer \*\*\*\*\*, Furthermore, the protective coat which consists of poly PARAKI silylene resin of the organic macromolecule which is an insulator layer is formed on this electrode layer. The so-called piezo-electric ceramic component of a share mode type can be obtained by pasting up the nozzle plate which pastes up the plate made from glass, a ceramic, or plastics as covering, and has an ink exit hole on the field which has this slot.

[0003] The substrate which consists of piezoelectric ceramics repeats and obtains mechanical processing which cuts the base material which is generally the sintered compact of the metallic-oxide microcrystal of submicron - number micron size, and is ground. Although polish is an activity which makes an outside surface and a processing side smooth and which is done for accumulating, thereby, flattening of it cannot be carried out to the micro irregularity resulting from a ceramic being the sintered compact of a microcrystal. Therefore, when forming the electrode of a detailed pattern by vacuum evaporation etc., it originates in this micro irregularity, and it follows on using it, a pinhole and a crack are produced in an electrode, and sufficient operating endurance \*\*\*\*\* cannot acquire dependability. Especially, in the ink head of a share mode type, it is an electrode and aquosity, and in order that conductive high liquid ink may contact directly, an electrode receives corrosion and electrolysis. For this reason, there is the need of protecting an electrode and the approach of forming the protective coat (henceforth the parylene film) which consists of poly PARAKI silylene as mentioned above as an insulator layer is learned well. however, the parylene film -- endurance -- enough -- \*\*\*\* -- since it cannot say, the approach which some approaches are learned as an approach of increasing the endurance and dependability of an electrode, for example, carries out sequential formation of the plasma polymerization film using an organic compound etc. and the PARAKI silylene film like JP,5-60844,U, the thing which formed the inorganic oxide coat further like JP,6-238897,A in addition to the parylene film, and was used as the protective coat are known. However, even if it uses these approaches, it cannot say that it is in still sufficient level, but a method of raising endurance and dependability further is desired. Moreover, although it is common to usually perform insulator layer formation which protects an electrode layer before ink-jet passage formation from the problem of the permeability of the parylene film, since the direction which performs this after pasting up a substrate and covering and forming the passage of an ink jet can



improve the adhesion of a substrate and covering and can expect the improvement in the engine performance of an ink head, the approach of forming the insulator layer for protecting an electrode layer in the phase after ink passage formation is desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned situation, the object is to offer a reliable piezoelectric-ceramics component by the formation approach of a new insulator layer which protects the electrode layer formed on the piezoelectric-ceramics base, and it is in offering a reliable ink jet head.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned object of this invention is a piezo-electric ceramic component characterized by having two or more resin coats which the protective coat of 1. actuation electrode turns into from the poly PARAKI silylene or its derivative.

[0006] 2. Piezo-electric ceramic component of said one publication characterized by Parylene N being formed as the 1st protective coat, and coming to form Parylenes N and C or D as protective coat after the second layer.

[0007] 3. Said 1 characterized by thickness of the first protective coat being 0.1 thru/or 6 micrometers, or piezo-electric ceramic component given in 2.

[0008] 4. Said 1 and 2 which are characterized by carrying out plasma treatment of between layers in case laminating of protective coat each class is carried out, or piezo-electric ceramic component given in 3.

[0009] 5. Piezo-electric ceramic component of said 1, 2, 3, or 4 publications which are characterized by forming actuation electrode by aluminum, titanium, or tantalum, and performing anodizing between each protective layer in addition to plasma treatment.

[0010] 6. Piezo-electric ceramic component of said 1, 2, 3, 4, or 5 publications which are characterized by piezo-electric ceramic component being piezo-electric ceramic component of share mode type.

[0011] 7. Ink jet head characterized by using piezo-electric ceramic component of publication for said 1, 2, 3, 4, 5, or 6.

[0012] 8. How to manufacture ink jet head of publication to said 7 characterized by forming protective coat of actuation electrode which consists of two or more resin coats chosen from poly PARAKI silylene or its derivative after forming ink passage.

[0013] this invention persons found out it being alike and being attained more.

[0014] As a protective coat of the electrode of a piezo-electric ceramic component, in spite of using the parylene film from the former, just the film parylene N independent [ below-mentioned ] is not yet enough as thermal resistance in parylene, and there is a problem of deteriorating by the temperature hysteresis in the mounting process of a subsequent device. Moreover, by the same below-mentioned parylene C, since the permeability to the inside of structure with a complicated configuration is inferior, there is a problem of being hard to form the uniform film, and amelioration of a protective coat was desired further. To the above problems, this invention person etc. is considering the parylene film as a multistory configuration, finds out that the uniform film formation by which thermal resistance, permeability, etc. were solved is attained, and results in this invention. The approach of forming the protective coat with few pinholes and cracks which had sufficient reinforcement to degradation by the temperature hysteresis in the mounting process after protective coat formation by that cause is acquired, and the ink jet

head dependability and whose operating endurance improved is obtained. Furthermore, when forming the parylene film in piles, it is useful to carry out plasma treatment of the parylene film of the 1st layer before the 2nd-layer formation, and it found out that effectiveness was in improvement not only in endurance but the yield. Moreover, it found out that it was also effective in preventing exposure of the electrode by the pinhole to carry out anodic oxidation collectively further, and it had endurance, dependability, and the further improvement effectiveness of the yield. When three or more layers of parylene film are formed, plasma treatment and anodizing may be similarly performed for every parylene film formation.

[0015] the vapor phase synthetic method which the coat which consists of poly PARAKI silylene or its derivative resin is called the parylene film, and makes a solid JIPARA xylylene dimer or its derivative the source of vacuum evaporation, and the so-called CVD (Chemical Vapor Deposition) -- it forms by law. That is, on a base, the stable diradical PARAKI silylene monomer which the JIPARA xylylene dimer evaporated, pyrolyzed and was generated adsorbs and carries out a polymerization reaction, and forms a coat. Parylene N is called when using the JIPARA xylylene dimer which is the dimer of paraxylylene. The poly chloro PARAKI silylene which carried out film formation from the JIPARA xylylene dimer (therefore, it has two chlorine atoms in a dimer) which is the dimer of the monochloro substitution product of paraxylylene Parylene C The poly dichloro PARAKI silylene formed using the JIPARA xylylene dimer (therefore, it has four chlorine atoms in a dimer) formed from the dimer of the paraxylylene similarly permuted with two chlorine is called Parylene D. In addition, although a fluorine permutation and the xylylene dimer which carried out alkylation can also be used, Parylene N, Parylene C, and Parylene D are desirable. About these xylylene dimers, it can obtain from Union Carbide and Three Bond Co., Ltd.

[0016] Although this invention is fundamentally attained by forming two or more parylene film after electrode formation, it is desirable to use Parylene N as a first pass eye preferably. Parylene N -- a CVD process -- setting -- the permeability to the inside of detailed structure -- excelling -- after ink passage formation -- the fine structure -- homogeneity is enough permeated to the back. It is desirable to use Parylene N for a first pass eye, and to use Parylene N, Parylene C, and Parylene D after that after the 2nd layer. Although Parylene N is sufficient as the 2nd layer and thermal resistance also improves compared with the monolayer of Parylene N, the film with more desirable using the parylene C which is excellent in thermal resistance compared with Parylene N, and Parylene D as the 2nd layer, and thermal resistance higher than the case where Parylene N is used for the 2nd layer is obtained. Although Parylene C and Parylene D cannot enter easily into the fine structure, and film nonuniformity can tend to do them in detailed structure, and it is hard to use them since there is also much generating of a pinhole in order that permeability may fall compared with Parylene N, according to the approach of this invention, these faults can be covered and more uniform film formation can be performed.

[0017] As for 0.3 thru/or 3micro, it is desirable still more desirable that especially the parylene film of a first pass eye has 0.1 thru/or the thickness of 6micro. If a first pass eye is too thick, thermal resistance will be spoiled, and if too thin, generating of a pinhole will increase.

[0018] Especially this invention is useful to ink jet head manufacture of a share mode

type, does not necessarily need to perform formation of the parylene film following an electrode layer formation process, advances further the process assembled to a piezo-electric device, and as long as it is in a situation with opening, it may form it after [ arbitration ] process termination. The effectiveness of protecting the assembled whole parts can also be expected simultaneously, without saying that an adhesives layer becomes thick and the engine performance falls by that cause, since two or more parylene film can be formed after using adhesives for after ink passage formation ( i.e., the ceramic base in which the electrode layer was formed) and pasting up covering on it if the high parylene N of permeability is used for a first pass eye as mentioned above.

[0019] Although the thing of conventionally well-known arbitration is employable as a piezo-electric ceramic which constitutes a base, what has pack density large, for example, such as titanite-acid lead zirconate, is desirable in respect of piezoelectric ability.

Moreover, although it forms by vacuum evaporation, sputtering, etc. in order to form an electrode layer with a thin film by the detailed pattern (usually about 0.5-5.0 micrometers), consisting of aluminum, a tantalum, or titanium is desirable from the point of electrical characteristics, corrosion resistance, and workability.

[0020] After forming an electrode layer on a piezoelectric-ceramics base in this invention, it is desirable to form the parylene film of eye the first pass with a CVD method, to perform plasma treatment further and to form the parylene film of the 2nd layer after parylene film formation. What is necessary is to perform plasma treatment further and just to perform the 3rd [ or more ]-layer film formation similarly, if required. A hydrophilic property, smooth nature, etc. can be given to the front face of the parylene film by performing plasma treatment, the adhesive property between parylene film is improved by that cause, and the endurance of an ink jet head and the yield at the time of manufacture can be raised. Moreover, the mechanical strength of a device and a sealing consolidation are expected, and also compatibility with a steam and wettability with a drainage system liquid can improve, and the electrification nature of static electricity can be controlled because the wettability of adhesives at the time of pasting up the piezoelectric device of this invention with the circuit board and a protection member by plasma treatment improves.

[0021] The conditions of plasma treatment can be set as arbitration according to the object. As plasma treatment, the next processing can be mentioned as an example, for example.

[0022] (Processing conditions)

**\*\* \*\*:** -- parallel plate mold reactor material gas: -- oxygen gas flow rate: -- 50sccm **\*\***  
force: -- 10Pa discharge approach: -- RF (13.56MHz, output 200W)

Processing time: For 2 minutes, according to this processing, about 0.5 micrometers of parylene film are etched, and a front face is activated. Consequently, 1013-1014ohms of surface specific resistance and **\*\*** before processing (23 degrees C, 50%RH) turn into after [ processing ] 105-1010ohms / , and **\*\***, and an antielectricity characteristic improves greatly. In addition, it is desirable to process so that it may become 105-108ohms / **\*\*** from a viewpoint of an antielectricity characteristic.

[0023] The approach using microwave as plasma treatment effective in others etc. is mentioned, and the gas to adopt is also mentioned not only for oxygen but for nitrogen, an argon, carbon dioxide gas, ammonia and other gas, or the mixed gas of oxygen and inert gas etc.

[0024] Moreover, it is desirable to perform anodizing after plasma treatment or in a front, this does not anodize an electrode before spreading of after electrode formation and the parylene film, but \*\* is also good.

[0025] By suppressing generating of a pinhole or a crack, anodizing can raise the yield at the time of manufacture while raising the corrosion resistance of an electrode layer, and stability. Although the example of anodizing is shown below, it is not limited to this. Moreover, it is desirable to perform anodizing after plasma treatment or in a front, this does not anodize an electrode before spreading of after electrode formation and the parylene film, but \*\* is also good. Although an approach which is listed to below as an example of anodic oxidation is typical, definition is not carried out to this.

[0026] As the electrolytic solution, the liquid of pH 7.0\*\*0.5 (aqueous ammonia adjusts) which consists of 300ml ethylene glycol and a 30ml 3% tartaric acid is used. Until the piezoelectric-ceramics base in which the aluminum electrode layer with a thickness of 2.0 micrometers was formed is immersed, it makes an electrode layer side plus and an electrical potential difference amounts to 100V in current density 1 mA/cm<sup>2</sup> by constant current Processing is terminated, when it anodizes by the constant voltage of 100V and current density becomes two or less 0.1 mA/cm, after amounting to electrical-potential-difference 100V.

[0027] The viewpoint which the thickness of the parylene film formed as mentioned above carries out coat protection of the electrode layer, and holds insulation, and since [ if it becomes not much thick too much, ] degradation will happen, as for 1.0-8 micrometers, it is desirable still more desirable to be referred to as about 1.0-15 micrometers on the whole.

[0028] Although the usefulness stated to the above of the piezo-electric ceramic component which has two or more parylene film formed with the vapor phase synthetic method as a protective coat of an actuation electrode, and its manufacture approach is hereafter shown with an example, this invention is not limited to this.

[0029]

[Example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited only to these.

[0030] (Example 1) The penetrated detailed slot was formed at intervals of 70 micrometers with the dicing saw on the piezoelectric-ceramics substrate which consists of titanate-acid lead zirconate, the aluminum electrode was formed by vacuum evaporation, polish processing was carried out further, and it left the electrode to the interior of a slot. The parylene film was formed in this substrate as a protective coat with the CVD method by the lamination shown in a table 1, about what mounted the nozzle plate and was used as the ink head after pasting up covering which consists of titanate-acid lead zirconate with the epoxy adhesive and forming ink passage, ink was supplied from the manifold actually attached in the head, the driving pulse was given to the electrode, ink was injected, and durability test was performed. The performance evaluation of the endurance was carried out by the count to which an outgoing radiation rate makes the life of a head the shots per hour which fell 5% from the initial velocity, and reaches here. To make 1010 or more outgoing radiation practically is needed. When a protective coat has a defect, the rate lowering of ink an electrode is corroded and outgoing radiation is carried out [ lowering ] by poor actuation occurs, finally an electrode is disconnected, and it stops namely, being able to carry out outgoing radiation of the ink at all. in addition, the

JIPARA xylylene of the acquisition [ Three Bond / Co., Ltd. ] about the parylene film, the monochloro JIPARA xylylene, and the dichloro JIPARA xylylene -- using -- a carburetor, a pyrolysis room, and a vacuum evaporatio (coating) room -- since -- the becoming usual vacuum evaporatio equipment performed every further.

[0031] CVD was performed on condition that the above using the parallel plate mold reactor, and also performed plasma treatment and anodic oxidation by the aforementioned approach.

[0032] A result is shown in the following table 1.

[0033]

[A table 1]

[0034] It turns out by considering as the multistory film as mentioned above than monolayer that endurance improves by carrying out plasma treatment and anodizing again.

[0035] (Example 2) The head of an ink jet was formed like the example 1. However, it carried out, after pasting up covering which consists parylene film formation, plasma treatment, and anodizing of the same ceramic after electrode formation with the epoxy adhesive and forming ink passage this time. It is the first pass parylene N as well as No.5 of an example 1. After [ 3 micrometer formation ] plasma treatment and anodizing are performed, and it is the second layer parylene C further. 3 micrometers was formed. It equipped with the nozzle plate made of after [ protective coat formation ] polyimide resin, the ink head was produced actually, the injection test of ink was performed actually, and the life of a head was evaluated like the example 1. Consequently, engine performance with a practically as sufficient life as  $17 \times 10^{10}$  shots was obtained.

[0036] (Example 3) What formed the ink head using what performed plasma treatment for 2 minutes on the too same conditions as an example 1 after forming 1 micrometer of film of Parylene N too like an example 1 on the aluminum electrode which formed the electrode on the piezoelectric substrate like the example 1, anodized, formed 5 micrometers of parylene C film after that, and was used as the protective coat was made into the sample 1. Moreover, anodizing after plasma treatment was excluded and the rest made the sample 2 what made it the same and formed the ink head. Furthermore, what performs neither anodic oxidation nor plasma treatment was made into the sample 3. What was formed by the thickness of 6 micrometers of parylene N film as a protective coat as a comparison sample was produced, and it considered as the sample 4. Samples 1, 2, 3, and 4 were manufactured in order [ 200 ] to see the yield, respectively, they injected ink into each head, applied the electrical potential difference of 20V between the electrode and the counterelectrode dipped into ink, measured leakage current, and computed the yield as a defective from the thing except the head this value of whose is 1 or more nAs. Moreover, further, although remained, 100 pieces were chosen as arbitration from inside, and the count of outgoing radiation of ink was measured. The life of each head was taken on the same criteria as an example 1, and among 100 pieces, 5% (namely, five pieces) of head defined the average of a shots per hour which reached the life as such endurance, and compared the endurance of samples 1, 2, 3, and 4.

[0037]

[A table 2]

[0038] It turns out that this invention sample of yield [ endurance and ] improves rather than what only formed the parylene film as a comparison sample as mentioned above, and the yield and endurance also improve further by using together with anodic oxidation and plasma treatment.

[0039]

[Effect of the Invention] According to this invention, the dependability of the piezo-electric ceramic component represented by the ink jet head etc., endurance, and the improvement in the yield at the time of manufacture are brought about.

[Translation done.]